

氏名	近 藤 康 弘
学 位 の 種 類	歯 学 博 士
学 位 授 与 番 号	博 乙 第 2187 号
学 位 授 与 の 日 付	平成 2 年 10 月 31 日
学 位 授 与 の 要 件	博士の学位論文提出者（学位規則第 5 条第 2 項該当）
学 位 論 文 題 目	複合電析による歯科用金属の被着面処理法に関する研究
論 文 審 査 委 員	教授 山下 敦 教授 中井宏之 教授 佐藤隆志

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

〔緒 言〕

歯冠修復ならびに固定性欠損補綴物を歯に維持させるために、従来から主にリン酸系セメントが用いられてきた。しかし、合着用セメントは歯質と接着しないため維持力を機械的に求めるしか方法がなく、やむなく支台歯を維持力が発揮できる形態に形成せざるを得なかった。その結果、補綴物装着後、歯質と補綴物のギャップはやがて唾液中へ溶解したり、微小漏洩が発生することにつながり、補綴物のマージンは二次カリエスが発生したり時には歯髄炎を惹起するなど、種々の術後障害を引き起こした。

これに対して、補綴領域では補綴物と歯のギャップを最小限にとどめる技法や材料の改善に焦点を合せた研究が進められてきた。1968年には歯質保護の立場からポリカルボン酸系のセメントが開発されたが、補綴物の維持を機械的嵌合力に依存する基本理念は変わらず、依然として種々の術後障害が発生した。

一方、1978年増原らの開発した 4META 含有歯質接着性レジン矯正領域では新技法のダイレクトボンディング法を生み、保存領域では歯質接着性のコンポジットレジンへと発展し、アマルガム充填にとって変って審美充填法として定着している。1980年山下はこの接着性レジンに補綴領域、中でもクラウン、ブリッジに応用すれば補綴物の術後障害が抑制され、さらに歯質保全につながる新技法が開発されるのではないかと考え、基礎ならびに臨床研究に着手した。

当初、増原らによる 4META-TBB-O 系レジンを用いて装着された接着ブリッジは長期の機能が期待されたものの、初期のタイプの症例では短期間に剝離あるいは脱離を生じた。橋体の脱離の原因は接着ブリッジの各構成要素の全てに関わることが考えられるが、剝離が主にリテーナーの金属界面に起きたことからその主因はリテーナー金属と接着性レジンの接着耐久性の不足が考えられた。

本研究は、山下 (1983) が貴金属合金と接着性レジンのために開発した Sn 電析処理法を

改良して接着力と耐久性の向上を目的としている。その概要は、Sn の電析と同時に接着性レジンと親和性のある有機化合物を複合電析させる処理法で、処理法、処理後の被着面分析並びに接着性レジンとの接着強さおよびその耐久性について検討した。

[材料および方法]

1. 複合電析液の調整：電析に用いる有機化合物は、乳化重合法で調製した Poly methyl methacrylate (PMMA)、懸濁重合法で調製した Poly 2, 2bis(4'-methacryloxy ethoxy-phenyl) propane (PolyBMEPP) および三菱モンサント社製 Poly vinyl chloride (PVC) を各種界面活性剤で表面処理した 3 種のポリマーと種々のアルキルアンモニウムクロライドである。次に、これらを日本アビオニクス社製 Sn 電析液 (Sn-100) に種々の割合で添加して複合電析液を調整した。
2. 金属被着面処理：金合金 Type IV、接着ブリッジ専用硬質金合金、12%金銀パラジウム合金および Ni-Cr 合金に対し、Sn 電析装置を用い 1) で調整した各種複合電析液で電析処理後、流水中で十分洗浄し蒸留水中で再度水洗を行った。
3. 金属被着面の表面分析：電析処理した金属被着面を走査型電子顕微鏡で Sn 結晶およびポリマーの電着状態を観察した。また、金属被着面に対する水およびモノマー (BMEPP) の接触角を接触角計で測定した。さらに、偏光反射測定装置を備えた赤外分光光度計および X 線光電子分光装置を用いて電着されたポリマーおよびアルキルアンモニウムの分析を行った。
4. 接着強さおよび耐久性の測定：接着性レジン is スーパーボンド C & B およびパナビア EX を用いた。耐久性試験は 70°C および 100°C 蒸留水中への浸漬、4°C と 60°C の蒸留水中へ交互に 1 分間浸漬する熱サイクリング試験により検討した。さらに、pH3.7 および 9 に調製した腐食液を用い耐食性も合わせて検討した。

[結果および考察]

1. ポリマーの表面処理と電着状態：ポリマーを表面処理しなかった場合、Sn 電析液中に分散されず金属被着面上にも電着されなかった。また、非イオン界面活性剤および陰イオン界面活性剤で処理した場合、Sn 電析液中に分散したが金属被着面上にポリマーは電着されなかった。これに対し、陽イオン界面活性剤で表面処理した場合、Sn 電析処理液中への分散も良好で電析処理を行うと多数のポリマーが金属被着面上に電着され、ポリマー表面を正に帯電させることが重要であることが分った。
2. PolyBMEPP および PVC の仕込み濃度と電着状態：電析液中のポリマーの仕込み濃度を変化させた場合、いずれも仕込み濃度が上昇するにつれて電着量が増加し仕込み濃度が 10% を越えるとポリマーが多層になった。
3. 水およびモノマーの金属被着面に対する接触角の測定：複合電析処理すると金属被着面が Sn 電析の場合と比較して疎水性となり、接着性レジンと類似のモノマーである BMEPP との親和性が高まっていることが分った。
4. 金属被着面の分析：電析処理後の金属被着面の IR 分析から、PVC の吸収と一致した

吸収がみられ PVC の電着が確認された。さらに, ESCA 分析からアルキルアンモニウムの構成元素である炭素, 窒素および酸素に対する Sn の強度が複合電析処理した場合最も高かったことから, 金属被着面上へ正に帯電しているアルキルアンモニウムが電析処理により積極的に電着していることが確認された。

5. Sn 電析および複合電析処理した各種歯科用金属に対する接着強さ: 複合電析処理を行えばポリマーの違いに関わらず初期接着強さ並びに接着耐久性が共に向上することが分り, ポリマーの仕込み濃度が 5~10% の範囲で約 500kgf/cm² と高い値を示した。
6. アルキルアンモニウム塩の違いが接着強さに及ぼす影響: 接着強さはアルキルアンモニウム塩のアルキル鎖の鎖長と末端原子団によって影響を受けることが分った。
7. 複合電析の接着耐久性: 複合電析処理した場合, Sn 電析処理と比較し接着耐久性および耐食性が向上し, 接着試験においても破断様相がいずれも接着性レジン凝集破壊であった。このことから, 金属被着面上にポリマーが電着され接着界面に存在することは接着性レジンと金属との結合性を高めることとポリマーの疎水性から接着耐久性の向上につながる事が明らかとなった。

論文審査の結果の要旨

本研究は, 歯科用金属と接着性レジンの接着強さ並びに接着耐久性の向上につながる処理法を見出すことを目的にした研究で, 貴金属合金用に開発された Sn 電析処理法を発展させ, Sn の電析と同時に接着性レジンと親和性のある有機化合物を電析する複合電析法を考案したもので, 処理方法の確立, 処理後の被着面分析ならびに接着性レジンとの接着強さおよび耐久性について検討した。

その結果, 金属被着面上に Sn と有機化合物(ポリマー)を複合電析させるには, ポリマー表面を陽イオン界面活性剤で表面処理する必要があることを明らかにした。また, 陽イオン界面活性剤の添加濃度, 界面活性剤のアルキル鎖の鎖長および末端原子団の違いが接着強さに影響を及ぼすこと, 金属被着面の IR 分析, ESCA 分析結果からアルキルアンモニウムの電着を確認し, 接着性レジンと類似のモノマーとの親和性が高まっていることが判明した。さらに, 複合電析法は種々の歯科用合金に効果があることが分った。接着耐久性は, 70および100℃水中浸漬並びに 4℃と60℃のサーマルサイクリング試験の3条件で評価したところ, 複合電析処理は耐久性試験後も全て接着性レジンの凝集破壊を示し, 耐久性に優れていることが分った。耐食性試験においても同様の傾向を示した。

以上の知見は, Sn 結晶と接着性レジンに対して親和性の高い有機化合物とを複合させた層を金属被着面に形成する複合電析処理法は, 金属との化学的な接着強度を高め接着耐久性ならびに接着耐食性に優れた処理法であることを見出し, 臨床応用価値も高い内容である。したがって, 本論文は歯学博士の学位の授与に値すると判定した。